



SKRIPSI-TK 141581

SINTESIS KATALITIK DEC DARI CO₂, ETANOL, DAN EPOKSIDA

**Oleh:
CLEVRIHAP
NRP. 2313 100 101**

**Dosen Pembimbing:
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
NIP. 19630122 198701 1 001
Annas Wiguno, S.T., M.T.
NIP. 19891125 201504 1 001**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2018**



FINAL PROJECT – TK141581

CATALYTIC SYNTHESIS OF DEC FROM CO₂, ETHANOL, AND EPOXIDE

**Written By:
CLEVRIHAP
NRP 2313 100 101**

**Advisor:
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
NIP. 19630122 198701 1 001
Annas Wiguno, S.T ., M.T
NIP. 19891125 201504 1 001**

**DEPARTEMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF TECHNOLOGY INDUSTRY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN

“Sintesis Katalitik DEC dari CO₂, Etanol, dan Epoksida”

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Sarjana Teknik pada bidang studi Termodinamika Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya


Oleh :

Clevrihap

NRP. 2313100101

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
(Pembimbing I)
2. Annas Wiguno, S.T., M.T
(Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA
(Penguji I)
4. Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng., Sc
(Penguji II)
5. Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T
(Penguji III)



SINTESIS KATALITIK DEC DARI CO₂, ETANOL, DAN EPOKSIDA

Nama : Clevrihap
NRP : 2313100101
Departemen : Teknik Kimia FTI-ITS
Pembimbing : 1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
2. Annas Wiguno, S.T., M.T.

ABSTRAK

CO₂ merupakan salah satu gas yang diketahui sebagai sumber utama dari efek pemanasan global. Konsumsi BBM di Indonesia meningkat sebanyak 26.66% pada tahun 2000-2013. Hal ini juga berakibat langsung pada peningkatan jumlah dari materi partikulat dan senyawa CO di udara. Senyawa CO₂ berpotensi dimanfaatkan untuk mensintesis senyawa lain, termasuk dietil karbonat (DEC), yang merupakan senyawa alternatif yang dapat digunakan sebagai zat aditif pada bahan bakar untuk mengurangi emisi dari partikulat dan senyawa CO. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan performa dari sintesa dietil karbonat dari CO₂, etanol, dengan etilen oksida atau butilen oksida dengan potasium iodida, CeO₂, *molecular sieve*, dan natrium etoksida. Pada penelitian ini menggunakan karbon dioksida, etanol, dan epoksida serta katalis dengan tekanan awal sebesar 35 bar, suhu reaksi 177 °C dan waktu reaksi selama 3 jam untuk mensintesis senyawa DEC. Beberapa katalis seperti potasium iodida (KI), *molecular sieve*, serum oksida (CeO₂), dan natrium etoksida (EtONa) digunakan dalam eksperimen. Selain itu variasi epoksida seperti butilen oksida dan etilen oksida serta rasio mol antara epoksida dengan etanol dilakukan untuk mengetahui pengaruh variable tersebut terhadap sintesis DEC. Produk dari sintesis ini kemudian dianalisa dengan *Gas Chromatography* serta *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*. Sintesis tersebut telah berhasil dilakukan dan didapatkan yield DEC tertinggi sebesar 17,064% dengan katalis KI/EtONa, epoksida jenis butilen oksida, rasio mol antara epoksida

dengan etanol sebesar 1:15. Dari hasil penelitian ini terlihat bahwa adanya potensi yang tinggi dalam pemanfaatan CO₂ sebagai bahan baku sintesis DEC.

Kata kunci : CO₂, bahan bakar, oksigenat, dietil karbonat.

CATALYTIC SYNTHESIS OF DEC FROM CO₂, ETHANOL AND EPOXIDE

Name : Clevrihap
NRP : 2313100101
Department : Chemical Engineering
Advisor : 1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
2. Annas Wiguno, S.T., M.T.

ABSTRACT

Carbon dioxide is one of the responsible substances of global warming effect. Gasoline consumption had increased significantly by 26.66% from 2000 to 2013. Consequently, it leads to the intense elevation of particulate matter and CO compound in the air, which are the products of combustion of fuel. CO₂ is possibly converted to high valued compound, diethyl carbonate (DEC) is one of the alternative compound that is being employed as an additive for gasoline to diminish the emission of particulate matter and CO compound. The objective of this study was to enhance the performance of DEC synthesis from CO₂, ethanol, with ethylene oxide or butylene oxide over potassium iodide, CeO₂, molecular sieve, and natrium ethoxide. The experiment was carried out using carbon dioxide, ethanol and epoxides over catalysts with initial pressure of 35 bar and temperature of 177 °C within three hours. Further, the effects of various catalysts, for instance potassium iodide, molecular sieve, cerium oxide and sodium ethoxide were examined to the performance of DEC synthesis. In addition, the influence of the type of epoxide, which was ethylene oxide or butylene oxide and mole ratio between the epoxide and ethanol were also investigated. Subsequently, the products of this synthesis were analyzed using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. In conclusion, DEC synthesis was successfully conducted, and the maximum obtained DEC yield was 17,064% by using KI/EtONa catalyst, butylene oxide as an epoxide and mole ratio of epoxide to ethanol was 1:15.

Consequently, it can be concluded that utilization of CO₂ for feedstock of DEC synthesis shows a promising result.

Keywords: Carbon dioxide, gasoline, oxygenate, diethyl carbonate

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, atas rahmatNya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul: **“SINTESIS KATALITIK DEC DARI CO₂, ETANOL, DAN EPOKSIDA”**. Skripsi ini merupakan salah satu syarat untuk menyelesaikan program pendidikan kesarjana di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Dalam menyusun skripsi ini, kami mendapatkan bantuan berupa dorongan spiritual, sumbangan pikiran, maupun material dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan kali ini, kami mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu saya beserta kakak dan adik saya yang telah banyak memberikan dukungan moril dan materiil.
2. Bapak Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTI – ITS.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. selaku dosen pembimbing I dan kepala Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
4. Bapak Annas Wiguno, S.T, M.T. selaku dosen pembimbing II atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
5. Bapak Firman Kurniawansyah, S.T, M.Eng.Sc, selaku dosen di Teknik Kimia ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
6. Seluruh dosen dan karyawan Departemen Teknik Kimia FTI-ITS.
7. Rekan-rekan *”Thermo Crew”* dan seluruh angkatan K-53 atas segala bantuannya.
8. Sahabat-sahabat saya James Tedy, Leonhard Krisnata, dan kawan – kawan lainnya atas dukungannya
9. Kerabat – kerabat saya selama di Perancis, Rihardian Maulana Wicaksono, Dwiki Hafizhul Oktorio, Muhammad Aditya Permana, Yeshinta Risky Priasmara Putri, Ying Chieh Chao,

Thor Alexis Sazon, Jelle Malimata, Yoann Kibler dan kawan – kawan atas motivasi yang telah diberikan.

10. Teman – teman ”Las Manyar”, Antonius Steven, Rizqi Billah Basalamah, Muhammad Faisal Arif, dan kawan – kawan lainnya atas motivasi yang telah diberikan
11. Serta semua pihak yang terlibat dalam penyusunan proposal skripsi ini hingga selesai.

Akhir kata, penulis berharap nantinya laporan ini dapat bermanfaat bagi setiap pembaca. Semoga laporan skripsi ini dapat memberikan sumbangan ilmu pengetahuan dan manfaat bagi kita semua, khususnya di bidang teknik kimia.

Surabaya, Januari 2018

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	ii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tinjauan Penelitian.....	6
2.2 Dietil Karbonat (DEC)	12
2.3 Karbon Dioksida	13
2.4 Etanol	14
2.5 Etilen Oksida.....	15
2.6 Butilen Oksida.....	16
2.7 Analisa Kualitatif dan Kuantitatif	17
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Peralatan Eksperimen.....	19
3.1.1 Reaktor	21
3.2 Bahan Yang Digunakan	22
3.3 Scope Penelitian	22
3.4 Prosedur Eksperimen	22
3.4.1 Eksperimen 18	
3.4.2 Analisa Komposisi	23
3.4.2.1 Analisa Kualitatif	23
3.4.2.2 Analisa Kuantitatif	24

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis Katalitik DEC dari CO ₂ , Etanol, dan Epoksida	27
4.2 Hasil Analisa Kualitatif.....	27
4.3 Katalis pada Sintesis DEC dari CO ₂ , Etanol, dan Epoksida	30
4.4 Hubungan Rasio Mol antara Epoksida dan Etanol	32
4.5 Evaluasi Thermodinamika Sintesis DEC	33
BAB V KESIMPULAN	37
DAFTAR PUSTAKA	xiv
DAFTAR NOTASI	xviii
APPENDIKS	xx
LAMPIRAN	xxviii

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Reaksi pada Sintesis DEC dari CO ₂ , Etanol dan Etilen Oksida.....	9
Gambar 2.2	Reaksi pada Sintesis DEC dari CO ₂ , Propilen Oksida, dan Etanol	11
Gambar 3.1	Diagram Skematis Peralatan Eksperimen	20
Gambar 3.2	Desain Reaktor	21
Gambar 4.2.1	Grafik Kromatogram Hasil Analisa Sampel 9.....	28
Gambar 4.2.2	Senyawa Etilen Glikol	28
Gambar 4.2.3	Senyawa 2-Etoksietanol	29
Gambar 4.2.4	Senyawa Dietil Karbonat.....	29
Gambar 4.2.5	Senyawa Etilen Karbonat	30
Gambar 4.3.1	Perbandingan Jenis Katalis dengan Yield DEC (%)	31
Gambar 4.4.1	Hubungan Rasio Mol Etanol terhadap Mol Epoksida dengan Yield DEC (%).....	32

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Perbandingan Komponen MTBE dan DEC	3
Tabel 2.1 Karakteristik DEC	13
Tabel 2.2 Karakteristik CO ₂	14
Tabel 2.3 Karakteristik Etanol.....	15
Tabel 2.4 Karakteristik Etilen Oksida	16
Tabel 2.4 Karakteristik Butilen Oksida.....	16
Tabel 3.1 <i>Elevated Temperature Factor</i> Swagelok 316 SS	19
Tabel 4.1.1 Hasil Sintesis Katalitik DEC	27
Tabel 4.5.1 Data Entalpi dan Energi Gibbs	34
Tabel 4.5.2 Hasil Perhitungan Entalpi dan Energi Gibbs Reaksi Sintesis DEC	34
Tabel 4.5.3 Hasil Perhitungan Yield DEC Teoritis.....	35

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Energi merupakan salah satu kebutuhan fundamental pada dunia sekarang ini. Pada tahun 2016, Indonesia bahkan menjadi negara terbesar dengan kebutuhan energi di ASEAN, dimana kebutuhan energi Indonesia menyumbang 44% dari total kebutuhan energi di ASEAN. Pada tahun 2013, total kebutuhan energi nasional Indonesia sebanyak 1.243 juta setara barel minyak (SBM) dan bahan bakar fosil menempati 94.6% dari total kebutuhan energi nasional tersebut. Pada tahun 2025, kebutuhan energi nasional Indonesia diprediksi akan meningkat sebanyak 84% pada tahun 2025. (Tempo, 2016)

Salah satu masalah baru yang timbul akibat dari peningkatan konsumsi energi adalah peningkatan konsentrasi CO₂ di udara. Peningkatan konsentrasi CO₂ berdampak pada peningkatan temperatur di bumi karena CO₂ salah satu gas rumah kaca dan juga merupakan salah satu gas rumah kaca yang memiliki dampak paling signifikan terhadap pemanasan global. Selama 200 tahun terakhir, konsentrasi gas CO₂ di udara naik sepertiga dari sebelumnya. Ini mengakibatkan, suhu udara juga meningkat hingga 0,5-1 °C. Jika fenomena pemanasan global ini tidak segera ditanggulangi maka pada abad ke-21 kenaikannya diperkirakan mencapai 2-6 °C. (Djamal, I.Z., 2008).

Upaya mengurangi CO₂ di udara telah banyak dipelajari dan diteliti, selain karena CO₂ merupakan bahan baku yang dapat diperbaharui, tidak mudah terbakar, tidak beracun, dan banyak tersedia. Salah satunya adalah dengan menggunakan CO₂ sebagai bahan baku untuk memproduksi suatu senyawa kimia lainnya yang dapat digunakan secara luas untuk solvent, aditif, dan lain – lain. Diantara senyawa-senyawa tersebut, dietil karbonat (DEC) merupakan salah satu senyawa kimia yang dapat digunakan secara luas dan ramah lingkungan karena dapat terurai secara biologis.

DEC dapat digunakan sebagai senyawa aditif pada *gasoline*, DEC juga dapat digunakan sebagai agen etilisasi dan karbonilasi karena mengandung gugus etil dan oksietil dan juga digunakan sebagai bahan baku pada proses pembuatan polikarbonat. DEC juga merupakan solvent yang sangat bagus dan juga merupakan intermediet pada berbagai macam produk farmasi seperti antibiotik dan fenobarbital. Disamping itu, DEC dapat juga digunakan sebagai elektrolit pada baterai ion litium. (Yang, et al, 2011).

Sekarang ini, *methyl tert-butyl ether* (MTBE) merupakan senyawa oksigenat yang umum ditambahkan pada *gasoline*. Senyawa *oxygenate* ini ditambahkan dengan tujuan untuk mengurangi emisi partikulat (Choi, et al, 1999). Selain itu juga, penggunaan oksigenat bahan bakar diesel dapat meningkatkan emisi NO_x dan mengurangi emisi dari hidrokarbon dan karbon monoksida. Zat oksigenat pada bahan bakar akan meningkatkan kandungan oksigen pada bahan bakar dan juga akan mengurangi *soot* dalam mesin diesel. (Song, et al, 2002). Namun, penggunaan MTBE sebagai aditif pada *gasoline* memiliki beberapa dampak negatif seperti zat tersebut memiliki kelarutan tinggi dalam air, sehingga apabila terjadi kebocoran tangki bahan bakar maka zat aditif tersebut akan meresap dan bercampur dengan air tanah. Air tanah ini akan menjadi sangat berbahaya karena MTBE bersifat karsinogenik (zat penyebab kanker). (Torre, et al, 2006)

DEC merupakan salah satu senyawa *oxygenate* yang menjadi alternatif zat aditif pada bahan bakar. Diethyl carbonate merupakan bahan kimia hijau yang paling penting dari ester karbonat juga disebut etil karbonat, karbonat asam dietil ester atau Eufin. Senyawa ini tidak berwarna, transparan, cair di bawah kondisi normal dan telah memiliki toksikologi ringan juga dapat terurai (*biodegradable*) sehingga DEC termasuk zat kimia yang ramah lingkungan. Berdasarkan penelitian, DEC sebanyak 5 wt % dapat mengurangi materi partikulat pada mesin diesel sebanyak 50% (Dunn *et al.*, 2001). Selain DEC, terdapat beberapa senyawa yang juga dapat dijadikan alternatif zat aditif pada bahan bakar

seperti dimethyl carbonate (DMC) dan etanol. Namun, DEC memiliki keunggulan dibandingkan DMC dan etanol yaitu memiliki koefisien distribusi yang lebih tinggi. Selain itu, *heating value* pada DEC (74,3 Mbtu/gal) lebih tinggi dibandingkan dengan DMC (55,6 Mbtu/gal) (Pacheco, M. A. dan Christopher, L. M., 1996).

Dibandingkan dengan Methyl tert-butyl ether (MTBE), DEC lebih baik digunakan sebagai senyawa penambah oksigen pada gasoline. DEC merupakan salah satu senyawa yang paling berpotensi digunakan sebagai substitusi dari MTBE, hal ini dapat dilihat dari tabel berikut :

Tabel 1.1. Perbandingan Komponen MTBE dan DEC

Parameter	Komponen	
	MTBE	DEC
Kandungan Oksigen ^a	18.2%	40,6%
Koefisien Distribusi Bahan bakar/Air ^b	18	~20
RON dengan 10% ^{b dan c}	117	111
MON dengan 10% ^{b dan c}	101	96
Lower Heating Value ^b	74.3	93.4
	MBtu/gal	MBtu/gal

^aDunn, et al, 2001

^bPacheco, Michael A. dan Christopher L. Marshall, 1996

^cHamid, H. dan Ali, M.A. 2004

Dari Tabel 1.1 dapat terlihat bahwa, DEC memiliki oksigen yang lebih tinggi sehingga dapat terlihat bahwa proses pembakaran dari DEC akan lebih sempurna daripada MTBE, demikian pula emisi CO dan senyawa hidrokarbon akan menurun secara signifikan (Pacheco, Michael A. dan Christopher L. Marshall, 1996). Dari segi koefisien distribusi gasoline/water, dapat terlihat pula ketika DEC ditambahkan ke bahan bakar maka akan mudah tercampur sehingga tidak akan membentuk dua fase. (Dunn, et al, 2001). Jika dilihat dari segi heating value, RON, dan juga MON terlihat bahwa MTBE merupakan senyawa aditif yang

lebih baik jika dibandingkan dengan DEC, tetapi hal yang harus dikonsiderasi pada MTBE, yakni toxicity dan juga dampaknya pada lingkungan. Selain itu juga, diketahui bahwa penambahan DEC pada bahan bakar diesel sebesar 10% dapat mengurangi jumlah partikulat hingga sebanyak 50% (Dunn, et al, 2001). Kelebihan DEC yang penting juga adalah DEC akan sangat lambat terdekomposisi menjadi CO₂ dan etanol, tanpa menjadi polutan ketika dibuang di lingkungan. (Yang, et al, 2011).

Eksperimen Sintesis DEC dari CO₂, etilen oksida, dan etanol oleh Natanael dan Paembong telah dilakukan menggunakan katalis KI/CeO₂ pada suhu 170°C, tekanan 30 bar dengan mol rasio antara etilen oksida dan etanol sebesar 1 : 5, dan waktu reaksi sebesar 3 jam dan yield DEC hanya sebesar 1.8%. Pada proses sintesis ini tidak terbentuk etoksietanol, yang dimana terbentuk pada penelitian oleh Wang, Ligu, et al. Perbedaan yang lainnya bahwa pada penelitian yang dilakukan Wang, Ligu, et al, terlihat bahwa rasio mol yang paling efisien adalah 1 : 10, bukan 1 : 5. Selain itu, percobaan serupa telah dilakukan Wang Ligu, et al, dengan katalis KI/CeO₂ yang memiliki yield sebesar 8.9%, dimana juga dari hasil eksperimen yang telah dilakukan Wang, Ligu bahwa penggunaan katalis KI/EtONa memiliki keunggulan yang signifikan dimana yield DEC sebesar 30.8%. (Wang, et al, 2014). Selain itu, pada eksperimen ini, etilen oksida digunakan sebagai agen pendehidrasi air untuk menggeser kesetimbangan pada reaksi transesterifikasi, namun butilen oksida diketahui merupakan senyawa yang kurang berbahaya atau merugikan untuk kesehatan manusia dan memiliki reaktivitas yang lebih tinggi terhadap alkohol dan CO₂ dibandingkan etilen atau propilen oksida. (Leino, et al, 2011)

Oleh karena itu, penelitian tentang proses sintesis DEC dari CO₂, etanol dengan variasi etilen oksida dan butilen oksida pada suhu 177°C, tekanan CO₂ awal 3,5 MPa, dan waktu reaksi selama 3 jam dengan variasi kombinasi katalis KI dengan CeO₂, *molecular sieve*, dan natrium etoksida dilakukan.

1.2 Perumusan Masalah

Pemanasan global merupakan salah satu masalah yang sangat dikonsiderasi sekarang ini, CO₂ merupakan salah satu gas rumah kaca yang bertanggung jawab akan fenomena ini. Jumlah CO₂ yang meningkat secara besar di bumi beberapa tahun ini dapat digunakan sebagai bahan baku untuk sintesa DEC, dimana merupakan salah satu zat aditif oksigenat yang ditambahkan pada bahan bakar. Dari penelitian sebelumnya diperoleh bahwa penggunaan katalis KI/EtONa dan penggunaan butilen oksida sebagai agen pendehidrase dapat meningkatkan performa dari sintesis DEC tersebut. Maka dari itu, penelitian tentang sintesis DEC dari CO₂, etanol dengan variasi etilen oksida dan butilen oksida pada suhu 177°C, tekanan CO₂ awal 3,5 MPa, dan waktu reaksi selama 3 jam dengan variasi kombinasi katalis KI dengan CeO₂, *molecular sieve*, dan natrium etoksida dilakukan.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah meningkatkan performa dari sintesa dietil karbonat dari CO₂, etanol, dengan etilen oksida dan butilen oksida dengan potassium iodide, CeO₂, *molecular sieve*, dan natrium etoksida.

1.4 Manfaat Penelitian

Dietil karbonat yang terbentuk dari percobaan ini dapat digunakan untuk zat aditif pada bahan bakar minyak, dimana zat aditif tersebut lebih ramah lingkungan dan lebih aman. Karbon dioksida yang digunakan sebagai bahan baku sintesis dietil karbonat, akan mempunyai peran untuk mengurangi jumlah CO₂ di atmosfer yang akan mengurangi efek pemanasan global. Hasil yang diperoleh dari penelitian ini dapat digunakan di kemudian hari untuk memproduksi dietil karbonat, zat aditif ramah lingkungan pada bahan bakar dengan skala yang lebih besar.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

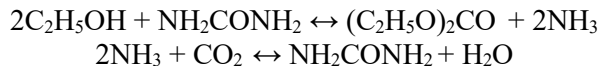
2.1. Tinjauan Penelitian

Mengurangi jumlah atau konsentrasi CO₂ di udara atau atmosfer merupakan salah satu hal yang harus dilakukan untuk mengatasi fenomena pemanasan global. Pemanfaatan CO₂ menjadi produk yang bermanfaat dapat dilakukan untuk mengurangi efek dari pemanasan global, salah satunya adalah menjadi DEC. Penelitian akan pemanfaatan CO₂ menjadi DEC telah dilakukan sebelumnya, antara lain:

1. Sintesis dari Dietil Karbonat oleh Alkoholisis Katalitik dari Urea

Proses ini menggunakan urea untuk agen karbonilasi untuk memproduksi karbonat dan dialkil karbonat dapat disiapkan dengan mereaksikan alkohol alifatik dengan urea dengan menggunakan katalis yang berbeda. Urea memiliki kelebihan yakni merupakan material yang tidak beracun dan jumlahnya banyak dengan harga yang murah, selain itu produk samping, amonia dapat diubah kembali menjadi urea.

Dengan proses ini, tidak ada air yang terbentuk, dimana mencegah terciptanya azeotrop diantara alkohol dan air. Separasi dan purifikasi selanjutnya akan lebih sederhana dan biaya untuk sintesis DEC dapat direduksi secara besar. Rute pada proses ini adalah antara lain:

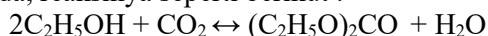


Seng Oksida (ZnO), Kalsium Oksida (CaO), Zirkonium Oksida (ZrO₂), Titanium Oksida (TiO₂), Timah Oksida (SnO₂), Magnesium Oksida (MgO) and γ -aluminium oksida (γ -Al₂O₃) telah digunakan sebagai katalis dalam produksi urea. Diantara katalis-katalis tersebut, ZnO dan ZrO₂ memperlihatkan performa katalis terbaik sedangkan γ -Al₂O₃ menunjukkan yang terlemah, dapat disebabkan oleh tingkat asam yang tinggi jika dibandingkan

dengan CaO dan MgO. Aktivitas tinggi dari ZnO dan ZrO₂ memang ditujukan untuk sifat asam dan sifat dasar senyawa tersebut. Kemudian, reaksi yang terjadi akibat adanya katalis menghasilkan yield etil karbamat (EC) sebesar 84% dan tidak ada DEC yang dihasilkan, mengindikasikan bahwa EC merupakan bentuk *intermediate* dari DEC oleh reaksi etanol dan urea. Diketahui bahwa reaksi berurutan dari EC dan etanol untuk membentuk DEC adalah dengan langkah *rate-controlling*, sebuah usaha telah dicurahkan dalam kasus reaksi ini. Timbal oksida (PbO) menunjukkan aktivitas katalitik yang baik dengan yield DEC 16% pada temperatur 180°C dan tekanan 2 MPa, yield DEC semakin meningkat menjadi 21% dengan katalis ZnO-PbO yang dicampur. Menariknya, *waste slag* yang dihasilkan dari produksi *steel* diketahui dapat menjadi katalis yang baik dalam reaksi etilen karbamat dan etanol yang menghasilkan yield DEC sebesar 33% dengan selektivitas dari produk yang diinginkan sebesar 74%. (Wang, et al, 2007)

2. Sintesis DEC dari Etanol, Karbon Dioksida, dan Butilen Oksida melalui Serium (IV) Oksida Menggunakan Satu Reaktor

Proses ini merupakan salah satu proses sintesis DEC secara reaksi langsung, dimana etanol dan karbon dioksida dengan serium(IV) oksida, reaksinya seperti berikut :



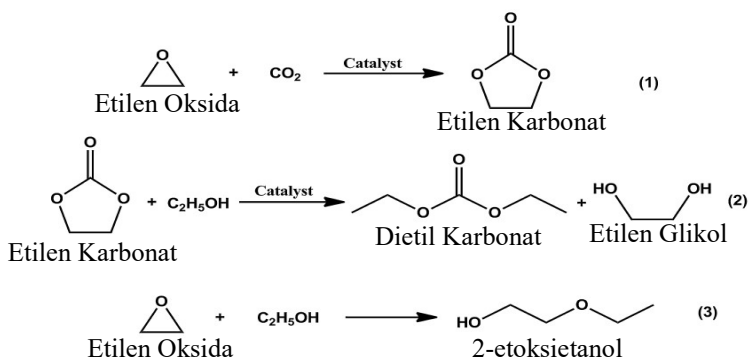
Namun, dari hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi tersebut dibatasi oleh suatu kesetimbangan. Sehingga pada proses ini, butilen oksida ditambahkan pada sistem sebagai agen dehidrasi yang bertujuan untuk meningkatkan *yield* dari DEC dengan mengubah batasan secara termodinamika dan selanjutnya akan menggeser kesetimbangan ke produksi karbonat. Kelebihan pada proses ini adalah dari penggunaan butilen oksida sebagai penangkap air secara kimiawi, dimana senyawa tersebut kurang berbahaya atau berdampak buruk pada kesehatan manusia dan menunjukkan reaktivitas yang lebih tinggi terhadap alkohol dan CO₂ dibandingkan etilen atau propilen oksida.

Dari hasil penelitian, konversi etanol sebesar 15.6% dan DEC *yield* sebesar 10% didapatkan dengan serium (IV) oksida pada suhu 180°C dan tekanan 9 MPa. (Leino,et al, 2011)

3. Sintesis DEC Menggunakan Satu Reaktor dari Karbon Dioksida, Epoksida, dan Etanol melalui Sistem Biner Katalis berbasis KI

Penelitian ini bertujuan untuk menciptakan proses yang efektif untuk aktivasi dan penggunaan CO₂ untuk mensintesis DEC menggunakan 1 reaktor, dimana proses ini sudah terbukti lebih baik daripada reaksi dengan 2 tahapan terpisah. Penelitian ini menguji proses ini dengan katalis yang bervariasi, komposisi katalis yang digunakan, temperatur, rasio molar dari reaktan, tekanan, waktu untuk menemukan proses yang paling efektif.

Pada proses ini, terdapat beberapa reaksi yang terjadi, antara lain:



Gambar 2.1 Reaksi pada Sintesis DEC dari CO₂, Etanol, dan Etilen Oksida

Gambar 2.1 menjelaskan semua reaksi yang terjadi ketika proses sintesis DEC dari CO₂, etanol, dan etilen oksida. Reaksi 1 merupakan reaksi sikloadisi dimana etilen oksida dan CO₂ bereaksi membentuk etilen karbonat, pada reaksi ini, etanol diketahui meningkatkan efektivitas dari reaksi ini. Pada reaksi kedua, etilen karbonat akan bereaksi dengan etanol membentuk DEC dan etilen

glikol. Reaksi terakhir merupakan reaksi etanolisis dimana etilen oksida dan etanol akan bereaksi membentuk etoksietanol.

Dari hasil penelitian dengan beberapa katalis, kombinasi antara KI dan sodium etoksida merupakan kombinasi sistem biner yang paling efektif menggunakan satu reaktor. Dalam sintesis DEC menggunakan sistem ini, diketahui bahwa yield DEC sebesar 63.6% dan 68.5% yield dari etilen glikol dengan 97.5% konversi etilen oksida dengan 443 K dan 3 MPa CO₂ tekanan awal dalam waktu 3 jam. (Wang, et al, 2014)

4. Sintesis Dietil Karbonat dari CO₂ dan Etanol dengan Katalis ZrO₂/Molecular Sieve

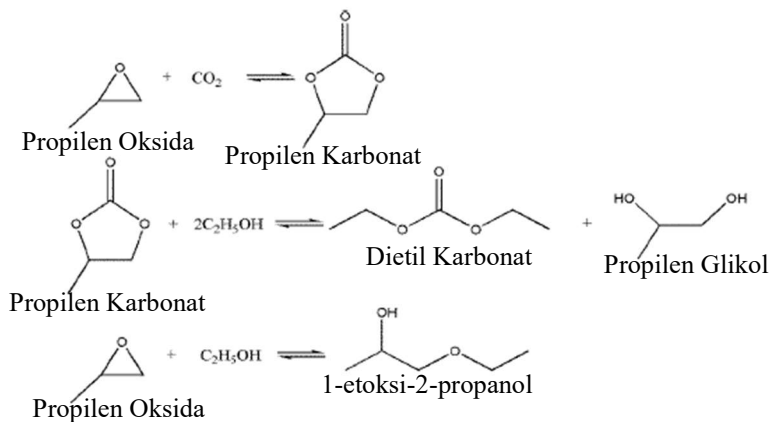
Pada penelitian ini, dietil karbonat disintesis menggunakan karbon dioksida serta etanol, selain itu juga digunakan katalis ZrO₂/Molecular Sieve, dimana katalis ZrO₂ didapat menggunakan metode presipitasi dan *molecular sieve* yang digunakan berdiameter 0,3 nm. Pada penelitian ini, beberapa katalis diuji terhadap performa sintesis, antara lain ZrO₂, La₂O₃, Nu₂O₃, H₃O₄₀PW₁₂.xH₂O, H₃O₄₀PM₁₂.xH₂O, K₂O, dan *molecular sieve* dengan beberapa variasi diameter yakni 3A, 4A, 5A, ZSM-5-25H, ZSM-5-38H, ZSM-5-80H, H β . Terlihat bahwa diantara katalis tersebut, ZrO₂ memiliki aktivitas yang paling tinggi diantara katalis lainnya. Selain itu, penggunaan *molecular sieve* 3A sebagai *co-catalyst* dapat meningkatkan secara efektif *yield* DEC sebanyak 2,5 kali. Rasio massa yang optimal antara ZrO₂ dan *molecular sieve* adalah sebesar 5:2.

Dari penelitian ini juga diketahui bahwa jenis kristal, dan properti asam-basa dari ZrO₂ serta jenis pori-pori pada *molecular sieve* merupakan faktor yang penting yang berdampak pada aktivitas katalis. Dengan rasio mol antara CO₂ dan etanol sebesar 514/225, temperatur reaksi sebesar 150 °C, tekanan pada reaktor sebesar 7,0 MPa, didapatkan yield DEC sebesar 0,384 mmol dalam dua jam dengan selektivitas sebesar 85,1%. (Zhang, et al, 2014)

5. Sintesis Dietil Karbonat dari Karbon Dioksida, Propilen Oksida

dan Etanol Menggunakan Katalis $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2$ dan $\text{KBr-KNO}_3\text{-CeO}_2$

Proses sintesis DEC pada penelitian ini menggunakan $\text{KNO}_3\text{-CeO}_2$ dan $\text{KBr-KNO}_3\text{-CeO}_2$, dimana katalis ini disiapkan menggunakan metode impregnasi dan metode impregnasi dan pencampuran padatan. Penelitian ini memiliki kelebihan dalam separasi, dimana dalam penelitian sebelumnya, Liguó Wang menggunakan KI dan natrium etoksida, dimana merupakan katalis homogen sehingga katalis tersebut akan larut dalam etanol dan menjadi sulit untuk dipisahkan. Pada proses ini, terdapat beberapa reaksi yang terjadi, antara lain:



Gambar 2.2 Reaksi pada Sintesis DEC dari CO_2 , Propilen Oksida, dan Etanol

Gambar 2.2 merupakan skema reaksi yang terjadi pada proses ini. Reaksi pertama merupakan reaksi sikloadisi dimana propilen oksida akan bereaksi dengan CO_2 membentuk propilen karbonat. Lalu, reaksi kedua, dimana reaksi transesterifikasi dimana propilen karbonat yang terbentuk akan bereaksi dengan etanol membentuk DEC, 1,2-propanadiol (propilen glikol). Reaksi ketiga merupakan transesterifikasi dimana propilen oksida akan bereaksi dengan etanol membentuk 1-etoksi-2-propanol.

Dari penelitian ini, yield DEC didapat sebesar 13% dengan

selektivitas DEC sebesar 38.5% dengan menggunakan katalis KBr-KNO₃-CeO₂ pada suhu 150°C dan tekanan 50 bar. (Wang, et al, 2016)

2.2. Dietil Karbonat (DEC)

DEC adalah suatu senyawa organik intermediet yang penting, dimana diakui sebagai zat kimia yang ramah lingkungan karena toksisitasnya terhadap lingkungan dapat diabaikan dan bioakumulasi yang rendah (mudah terdegradasi secara biologis). DEC memiliki kegunaan yang luas sebagai bahan baku antara lain untuk memproduksi polikarbonat, pelarut, intermediet untuk farmasi, elektrolit pada baterai litium, dan juga sebagai zat aditif untuk bahan bakar. (Xin, et al, 2014)

DEC sangat menjanjikan untuk dijadikan senyawa aditif pada bahan bakar karena DEC memiliki kandungan oksigen sebesar 40.6 % berat dan memiliki koefisien distribusi bahan bakar/air yang lebih baik dibandingkan dimetil karbonat atau etanol. Kelebihan yang signifikan lainnya terhadap senyawa oksigenat bahan bakar seperti MTBE adalah DEC akan terdekomposisi secara lambat dan pasti menjadi karbon dioksida dan etanol. (Roh, et al, 2003)

Terdapat beberapa metode konvensional untuk melakukan sintesis DEC, termasuk fosgenasi etanol, karbonilasi oksidatif etanol, dan reaksi etanol dengan urea. Sekarang ini, sintesis DEC dari CO₂ dan etanol merupakan cara yang menjanjikan, senyawa kimia pendehidrasi digunakan pada proses ini untuk menggeser kesetimbangan dengan cara ini dapat meningkatkan yield dari proses ini. Properti dari dietil karbonat sesuai pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Karakteristik DEC	
Karakteristik	Keterangan
Berat Molekul	118.13 g/mol
Densitas	0.975 g/cm ³
Titik Didih	126 - 128 °C 259 - 262 °F
Titik Leleh	- 43 °C
Titik nyala	33 °C
Toksikologi	Sedikit toksik
Kelarutan dalam Air	Tidak larut

2.3. Karbon Dioksida

Karbon dioksida adalah gas yang tidak berwarna dan tidak berbau. Ketika dihirup pada konsentrasi yang lebih tinggi dari konsentrasi karbon dioksida di atmosfer, ia akan terasa asam di mulut dan mengengat di hidung dan tenggorokan. Efek ini disebabkan oleh pelarutan gas di membran mukosa dan saliva, membentuk larutan asam karbonat yang lemah. Sensasi ini juga dapat dirasakan ketika seseorang bersendawa setelah meminum air berkarbonat (misalnya air soda). Konsentrasi yang lebih besar dari 5.000 ppm tidak baik untuk kesehatan, sedangkan konsentrasi lebih dari 50.000 ppm dapat membahayakan kehidupan hewan.

Karbon dioksida berbentuk gas pada keadaan temperatur dan tekanan standar dan hadir di atmosfer bumi. Rata-rata konsentrasi karbon dioksida di atmosfer bumi kira-kira 387 ppm berdasarkan volume walaupun jumlah ini bisa bervariasi tergantung pada lokasi dan waktu. Karbon dioksida adalah gas rumah kaca yang penting karena ia menyerap gelombang inframerah dengan kuat.

Karbon dioksida merupakan hasil dari proses respirasi dalam makhluk hidup. Karbon dioksida juga dihasilkan dari

pembakaran sempurna suatu bahan bakar fosil. Pengeboran minyak bumi turut menyumbang terlepasnya karbon dioksida ke dalam atmosfer.

Salah satu karakteristik yang unik pada karbon dioksida yaitu ia tidak memiliki bentuk cair pada tekanan di bawah 5,1 atm, akan tetapi ia akan berubah menjadi padat pada temperatur di bawah -78°C . Dalam bentuk padat, karbon dioksida umumnya disebut sebagai es kering. (Mazzoldi, et al, 2008). Karakteristik karbon dioksida secara umum adalah sesuai pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Karakteristik CO_2

Karakteristik	Keterangan
Bentuk	Gas tidak berwarna
Rumus molekul	CO_2
Berat molekul	44,01 (gr/grmol)
Suhu Kritis	31°C
Tekanan Kritis	7,38 MPa
Titik leleh	$-56,57^{\circ}\text{C}$
Titik didih	$-78,45^{\circ}\text{C}$
Titik Sublimasi	$-78,45^{\circ}\text{C}$
Densitas Gas	$1,832 \text{ kg/m}^3$ ($21,1^{\circ}\text{C}$ dan 1 atm)
Densitas Spesifik	1,522 gr/ml
Tekanan Uap	838 Psig ($21,1^{\circ}\text{C}$)

2.4. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Etanol adalah senyawa yang biasanya berupa cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, tak berwarna, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Nama lain dari etanol adalah etil alkohol, alkohol murni, alkohol absolut, atau alkohol. Etanol dapat ditemukan dalam minuman beralkohol, thermometer, dan juga obat-obatan. Etanol adalah golongan alkohol dengan rantai tunggal, dengan rumus kimia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dan rumus empiris $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Pada etanol, lazim disingkat sebagai EtOH, dimana "Et" merupakan singkatan dari gugus etil (C_2H_5).

Pada zaman dahulu, etanol didapatkan dengan fermentasi gula. Salah satu cara organik ini telah dilakukan semenjak dahulu kala, selanjutnya digunakan untuk campuran pada minuman untuk mendapatkan efek yang memabukan. Pada zaman modern, etanol yang ditujukan untuk kegunaan industri seringkali dihasilkan dari etilena.

Etanol dalam dunia industri lazim digunakan sebagai pelarut. Penggunaan etanol sebagai pelarut ditujukan untuk konsumsi dan kegunaan manusia, seperti pada pelarut parfum, perasa, pewarna makanan, dan obat-obatan. Selain itu, etanol dapat dimanfaatkan sebagai pelarut dalam sintesa senyawa kimia. Etanol juga dapat digunakan sebagai bahan bakar. Karakteristik etanol secara umum terangkum pada Tabel 2.3 (Demirbas, A. 2002).

Tabel 2.3 Karakteristik Etanol

Karakteristik	Keterangan
Bentuk	cairan tidak berwarna
Rumus molekul	C_2H_5OH
Berat molekul	46,069 (gr/grmol)
Titik leleh	-112 °C (1 atm)
Titik didih	78,4 °C (1 atm)
Densitas	0,7851 gr/ml

2.5. Etilen Oksida

Etilen Oksida adalah senyawa organik dengan rumus molekul C_2H_4O . Senyawa ini berjenis eter siklik. Ethylene oxide, dalam kondisi standar, berfase gas tak berwarna, mudah terbakar pada suhu ruangan, dan berbau manis. Senyawa ini merupakan golongan epoksida paling sederhana dengan cincin tiga-anggota dengan 1 oksigen dan 2 karbon. Struktur molekuler dari etilen oksida membuat ia sesuai untuk reaksi adisi, seperti polimerisasi. Etilena oksida berisomer dengan asetaldehida dan vinil alkohol.

Wurtz tahun 1859 mensitesa etilen oksida dengan proses klorohidrin. Produksi pertama etilen oksida secara komersial

dimulai tahun 1914 hingga sekarang. Pada tahun 1931, Lefort mengembangkan proses oksidasi langsung yang menggeser keberadaan proses klorohidin hingga sekarang. Karakteristik etilen oksida sesuai dengan Tabel 2.4

Tabel 2.4 Karakteristik Etilen Oksida

Karakteristik	Keterangan
Bentuk	gas tidak berwarna
Rumus molekul	C_2H_4O
Berat molekul	44.053 (gr/grmol)
Titik leleh	-111 °C (1 atm)
Titik didih	10.7 °C (1 atm)
Densitas	0.882 gr/ml

2.6 Butilen Oksida

Butilen oksida adalah senyawa organik dengan rumus molekul C_4H_8O . Butilen oksida adalah senyawa volatil yang tidak berwarna, dan dalam kondisi standar berfase cair. Butilen oksida dimanfaatkan sebagai bahan intermediat dalam pembuatan polieter, butilen glikol, aminobutanol, *epoxyresin*, *urethane polyols*, dan *nonionic surfactants*. Butilen oksida juga digunakan sebagai *stabilizer* untuk klorinasi hidrokarbon dan eter. Adapun karakteristik butilen oksida dapat dilihat pada Tabel 2.5

Tabel 2.5 Karakteristik Butilen Oksida

Karakteristik	Keterangan
Rumus molekul	C_4H_8O
Fasa (25 °C, 1 atm)	Cair
Titik didih normal	63,15 °C
Berat molekul	72,107 g/mol
Viskositas	0,0011 Pa.s
Kelarutan	Larut dalam air, alkohol, dan benzena
Densitas	880,1460 kg/m ³

2.7. Analisa Kualitatif dan Kuantitatif

Analisa kualitatif adalah suatu analisa yang dilakukan untuk mengetahui kandungan senyawa – senyawa yang terdapat pada suatu sampel. Analisa kualitatif dilakukan dengan sebuah instrumen yang bernama *Gas Chromatography – Mass Spectrometry* (GC-MS). GC-MS merupakan sebuah kombinasi dari *Gas Chromatography* dan *Mass Spectrometry*, yang dimana kualitas dari tidak hanya sebatas hasil penjumlahan dari kedua instrumen tersebut, tetapi kenaikannya adalah eksponensial dalam bidang analitikal. Sedangkan, analisa kuantitatif dilakukan untuk mengetahui jumlah senyawa yang terdapat pada suatu sampel, dimana analisa ini dilakukan dengan sebuah *Gas Chromatography* (GC) yang dilengkapi dengan sebuah detektor.

GC adalah salah satu jenis proses separasi yang paling umum dalam kromatografi. Kromatografi umumnya terdiri dari penyebaran atau partisi komponen dengan dua fase yang berbeda, *mobile* dan *stationary phase*. Dalam suatu campuran. Distribusi senyawa antara dua fase yang berbeda dipengaruhi oleh kelarutan senyawa tersebut masing – masing di tiap fase.

Dengan terikutnya komponen didalam campuran akibat fase *mobile* didalam *fixed bed* pada *stationary phase*, komponen tersebut akan tertahan sesuai dengan waktu yang berbeda akibat perbedaan kelarutan dan akan terpisah. Komponen dengan kelarutan yang lebih besar dalam *stationary phase* akan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk keluar dari *bed* daripada komponen yang lebih rendah nilai solubilitasnya. Pada GC, fase *mobile* merupakan gas pembawa inert dan sebagai fase *stationary* merupakan sebuah cairan yang memiliki berat molekul tinggi, yang terdeposit pada permukaan partikel – partikel halus ataupun pada dinding pipa kapiler yang panjang. Setelah melewati sebuah *bed*, komponen tersebut akan dimonitor oleh detektor, dimana detektor harus bersifat insensitif terhadap gas pembawa, sementara mendeteksi komponen pada sampel yang keluar dari keluar. Pembacaan dari respon tersebut dengan waktu akan membentuk kromatogram, yang kemudian akan digunakan untuk

mengetahui jumlah komponen tersebut dalam sampel.

Mass spectrometry adalah suatu instrumen yang bekerja sesuai dengan fakta bahwa ketika suatu molekul diionisasikan dalam suatu vakum, sebuah grup yang khas dari ion dari berbagai massa terbentuk. Sebuah spektrum massa dapat terbentuk dengan cara memisahkan ion – ion tersebut dan kemudian akan membentuk suatu plot *abundance* dengan massa ionik. Hasil spektrum massa dapat digunakan untuk mengidentifikasi molekul dengan cara membandingkannya dengan standar yang ada. Suatu spektrometer massa terdiri atas sebuah sumber ion, *analyzer* massa ion, detektor ion, dan sistem vakum. *Mass spectrometry* terbagi atas dua proses pemisahan yakni, ionisasi dan separasi berdasarkan massa, yang kemudian dilanjutkan dengan pencatatan ion yang terbentuk. (Karasek, F.W dan Clement, R.E, 1988)

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis dietil karbonat dari CO₂, etanol dengan epoksida dengan katalis biner KI sesuai dengan variabel yang ditentukan. Reaksi akan berlangsung dalam reaktor dengan sistem batch. Selanjutnya, hasil eksperimen tersebut akan dianalisa secara kualitatif dan kuantitatif menggunakan *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) dan *gas chromatography* (GC).

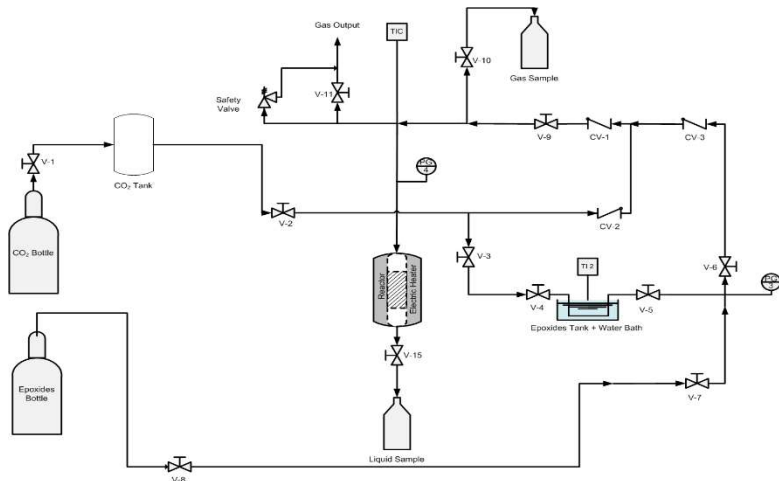
3.1. Peralatan Eksperimen

Eksperimen ini dilakukan dengan sebuah reaktor yang dilengkapi dengan jaket pemanas dan sebuah kontroler suhu untuk menjaga suhu reaksi tetap konstan. Pada gambar 3.1 merupakan rangkaian alat eksperimen yang digunakan pada eksperimen ini terdiri dari reaktor, rangkaian pipa yang dilengkapi dengan *thermocouple* sebagai indikator suhu dan *pressure gauge* sebagai indikator tekanan.

Alat yang digunakan pada eksperimen ini terbuat dari *stainless steel 316* dan dimanufaktur oleh Swagelok. Alat ini memiliki tekanan operasi maksimum 200 bar dengan kekuatan hingga 600 bar. Sehingga untuk kondisi operasi yang digunakan, dimana sebesar 30 bar, maka alat ini dapat digunakan. Alat ini dapat digunakan hingga suhu 537°C, sehingga eksperimen ini dapat dilakukan. Kenaikan suhu akan mempengaruhi kekuatan dari material alat dengan faktor tertentu, seperti pada Tabel 3.1,

Tabel 3.1 <i>Elevated Temperature Factor</i> (Swagelok 316 SS)	
Temperatur (°C)	<i>Elevated Temperature Factor</i> (ETF)
93	1
170	0.97225
204	0.96

Dengan suhu 177°C, maka tekanan operasi yang aman adalah
Tekanan operasi aman = ETF x tekanan operasi maksimum
Tekanan operasi aman = 0.97225 x 200 bar
Tekanan operasi aman = 194.45 bar



Dengan tekanan maksimum tiga kali tekanan operasi yaitu 583.35 bar.

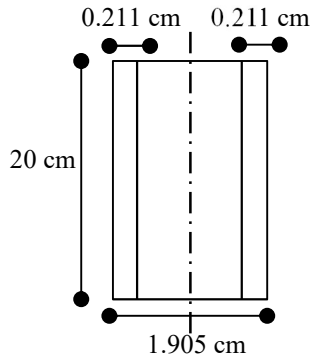
Gambar 3.1 Diagram Skematis Peralatan Eksperimen

Keterangan:

- TIC : Temperature Indicator, Controller
- TI : Temperature Indicator
- CV : Check Valve
- V : Valve
- PG : Pressure Gauge

3.1.1 Reaktor

Pada eksperimen yang bertujuan untuk mensintesa dietil karbonat dengan bahan baku CO₂, etanol, dan etilen oksida, Sebuah reaktor dirancang untuk melakukan proses sintesis ini, sebuah reaktor dengan diameter sebesar 0.75 inci (1.905 cm) dengan ketebalan dinding reaktor sebesar 0.083 inci (0.21082 cm) dan tinggi sebesar 20 cm. Dengan demikian volume reaktor terukur adalah 34.577 cm³. Desain reaktor seperti pada Gambar 3.2



Gambar 3.2 Desain Reaktor

Reaktor juga dilengkapi dengan *thermocouple* dan *pressure gauge*. Penggunaan *pressure gauge* bertujuan agar tekanan pada reaktor dapat dipantau dan dikendalikan. Pengendalian tekanan sendiri dilakukan secara manual melalui *valve* yang terhubung ke reaktor. *Thermocouple* bertujuan agar suhu pada reaktor dapat dipantau dan dikendalikan. Pemantauan dan pengaturan digunakan *autonic TC-4S* yang bekerja secara *on/off system*. Pengaturan sangat sederhana mudah dioperasikan dan tetap dapat menjaga temperatur pada *set point* yang diinginkan. Dengan demikian, walaupun reaksi terjadi merupakan reaksi eksotermik, akan tetapi temperatur dapat diatur selama berlangsungnya reaksi dengan delta temperature $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Media pemanas reaktor didesain sebagai pemanas model jaket pada bagian luar reaktor, dengan daya sebesar 1000 watt. Penggunaan watt (power) yang besar ditujukan untuk mempercepat proses pemanasan tahap awal, sehingga reaksi dapat berjalan secara tiba tiba tanpa ada pemanasan yang terlalu lama, membuat keakuratan pengaruh suhu terhadap reaksi menjadi bekurang. Penggunaan heater dengan jenis jaket dikarenakan model jaket memiliki keunggulan yaitu tidak berkontak langsung dengan bahan, sehingga akan menjadi lebih tahan lama. Selain itu, dengan heater dengan model jaket memiliki kontak area yang merata pada reaktor, sehingga reaksi akan memiliki temperature yang homogen.

3.2. Bahan Yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah *etanol* dengan kemurnian 99.8% dan *molecular sieve* 0,3 nm dari Merck, CO₂ dengan kemurnian 99.5% dan etilen oksida 90% yang diperoleh PT. Aneka Gas Industri Samator. Katalis potasium iodida (KI) dari Wuhan Fortuna Chemical Co, Tiongkok. Butilen oksida dengan kemurnian 99.5%, serium dioksida (CeO₂) , natrium etoksida (EtONa) 95% dari Sigma Aldrich.

3.3. Cakupan Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan percobaan dalam suhu operasi 177 °C, tekanan awal CO₂ 35 bar, dengan waktu reaksi 3 jam dan variabel penggunaan katalis campuran KI dengan katalis II antara lain EtONa, CeO₂ dan *molecular sieve* dengan dengan variasi agen pendehidrasi yang digunakan disini adalah etilen oksida dan butilen oksida, dimana jumlah mol yang digunakan sebesar 0,02372 mol. Variabel pencampuran katalis KI dengan katalis II sebesar 1:3 .Selain itu, variasi rasio mol antara agen pendehidrasi dengan etanol sebesar 1:5, 1:10, dan 1:15.

3.4. Prosedur Eksperimen

3.4.1. Eksperimen

Percobaan dengan variabel epoksida berjenis etilen oksida diawali dengan menimbang etanol sesuai dengan variabel yang telah ditentukan, total katalis sebanyak 2 gram pada neraca analitik OHAUS tipe AP210 dengan ketelitian ± 0.0001 gram. Etanol dilakukan *pre-treatment* dengan ditambahkan *molecular sieve* pada etanol sehingga kadar air berkurang dan mendekati 0. Lalu, katalis dan etanol yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam reaktor. Kemudian, agen pendehidrasi ditambahkan ke dalam reaktor sesuai dengan variabel yang ditentukan.

Sedangkan untuk percobaan dengan menggunakan butilen oksida dimulai dengan menimbang etanol, butilen oksida dan katalis dengan neraca analitik. Kemudian, katalis, etanol, dan butilen oksida yang telah diukur massanya sesuai dengan variabel tertentu, dimasukkan ke dalam reaktor.

Proses diikuti dengan CO₂ diinjeksikan ke dalam reaktor hingga tekanan 3,5 MPa dan menutup semua sambungan valve ke dalam reaktor. Kemudian, pemanas elektrik dinyalakan sehingga suhu pada reaktor mencapai 177°C. Termokopel jenis K digunakan sebagai kontroler suhu pada reaktor dengan keakuratan sebesar 1°C, dimana selama reaksi berlangsung, terjadi variasi sebesar $\pm 5^\circ\text{C}$. Setelah itu, *magnetic stirrer* juga dinyalakan dan diatur kecepatan *stirrer* sebesar 500 rpm. Setelah dicapai waktu yang ditentukan, suhu reaktor diturunkan hingga mencapai suhu ruangan. Tekanan pada reaktor secara perlahan juga diturunkan dengan mengalirkan keluar gas pada reaktor ke lingkungan menggunakan *output valve*. Kemudian, produk dianalisa menggunakan GC-MS (kualitatif) dan GC (kuantitatif).

3.4.2. Analisa Komposisi

3.4.2.1 Analisa Kualitatif

Analisa kualitatif dari sampel hasil sintesis dietil karbonat ini dilakukan dengan menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Instrumen yang digunakan pada analisa

ini adalah Agilent 6980N Network GC System dengan autosampler, sedangkan sebagai detektor digunakan Agilent 5973 inert MSD. Kolom yang digunakan adalah J&W Scientific, HP-5 5% fenilmetilsiloksan 30m. Pada inlet, split yang digunakan adalah 1/10 dengan suhu 250 °C, suhu oven berkisar antara 100 °C selama 5 menit hingga 280 °C selama 3 menit dengan kenaikan temperatur 10 °C/menit, flow gas didalam kolom sebesar 1ml/menit. Sampel yang diinjeksikan kedalam alat GC-MS adalah 0,2 microliter. Hasil dari analisa GC-MS akan dibandingkan dengan standar yang sudah ada pada Wiley versi 7.0.

3.4.2.2 Analisa Kuantitatif

Untuk analisa sampel secara kuantitatif, *Gas Chromatography* (GC) digunakan untuk mengetahui jumlah komponen dietil karbonat yang terdapat pada sampel dengan menggunakan kolom Restek jenis Stabilwax yang terbuat dari *crossbond* polietilen glikol. Jenis kolom ini dipilih karena sesuai untuk analisa komponen seperti dietil karbonat dan juga kolom ini resistan terhadap air yang terdapat pada sampel serta suhu maksimumnya 260 °C yang nilainya diatas titik didih dari komponen yang terdapat pada sampel. Pada analisa ini sebuah detektor jenis TCD (*Thermal Conductivity Detector*), dimana detektor ini membaca komponen – komponen yang ada dengan mengukur perbedaan konduktivitas termal pada gas. Detektor ini dipilih karena dapat mendeteksi semua jenis komponen yang ada. Hasil analisa ini berupa sebuah plot kromatogram yang dapat digunakan kemudian untuk menentukan kuantitas dari suatu komponen pada sampel. Penentuan jumlah mol komponen dilakukan dengan memasukkan luas area ke dalam fungsi yang didapat dari kurva kalibrasi, dimana dibuat dengan mengencerkan larutan DEC dengan variasi massa dari 0,05 gr hingga 0,25 gr ke dalam 2 mL etanol, yang kemudian diinjeksikan sebanyak 1 µL ke GC pada masing – masing variabel. Pada analisa kuantitatif ini, *carrier gas* yang digunakan adalah gas helium dengan laju alir gas

23,4 mL/menit, *split ratio* 30:1, dan *column flow* 0.59 mL /menit. Temperatur pada injektor yang digunakan adalah 200°C dan temperatur pada detektor yaitu 200 °C dan temperatur pada kolom mula mula 90 °C yang dijaga selama 3,5 menit, selanjutnya mengalami perubahan secara berkala dengan laju perubahan 30°C / menit hingga 150 °C dan selanjutnya dijaga selama 2 menit, dengan waktu total untuk sekali analisa selama 7,5 menit. Sampel yang diinjeksikan kedalam alat GC adalah 1 µL. Hasil dari analisa GC akan dibandingkan dengan kurva kalibrasi sehingga didapatkan jumlah mol untuk komponen DEC. Ketelitian *Gas Chromatography* adalah $\pm 0.1\%$ mol sehingga dapat sesuai untuk menganalisa secara kuantitatif untuk dietil karbonat yang terbentuk.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Sintesis Katalitik DEC dari CO₂, Etanol, dan Epoksida

Sintesis senyawa dietil karbonat dilakukan dengan cara mereaksikan CO₂, etanol dengan etilen oksida (EO) atau butilen oksida (BO) menggunakan katalis potasium iodida (KI) dan CeO₂ atau *molecular sieve* maupun sodium etoksida (EtONa) telah dilakukan. Hasil analisa secara kuantitatif dari tiap percobaan ditunjukkan pada Tabel 4.1.1,

Tabel 4.1.1. Hasil Sintesis Katalitik DEC

I	Katalis II	Epoksida	Molar Ratio (Epoksida : Ethanol)	Yield DEC (%)
KI	CeO ₂	EO	1:5	0,365
KI	CeO ₂	EO	1:10	1,064
KI	CeO ₂	EO	1:15	1,109
KI	<i>Molecular Sieve</i>	EO	1:10	1,591
KI	<i>Molecular Sieve</i>	BO	1:10	10,263
KI	EtONa	EO	1:5	2,158
KI	EtONa	EO	1:10	2,54
KI	EtONa	EO	1:15	7,097
KI	EtONa	BO	1:5	0,999
KI	EtONa	BO	1:10	10,587
KI	EtONa	BO	1:15	17,064

Yield DEC dihitung dengan menggunakan persamaan berikut,

$$\text{Yield DEC} = \frac{\text{Mol DEC yang terbentuk}}{\text{Mol Epoksida yang digunakan}}$$

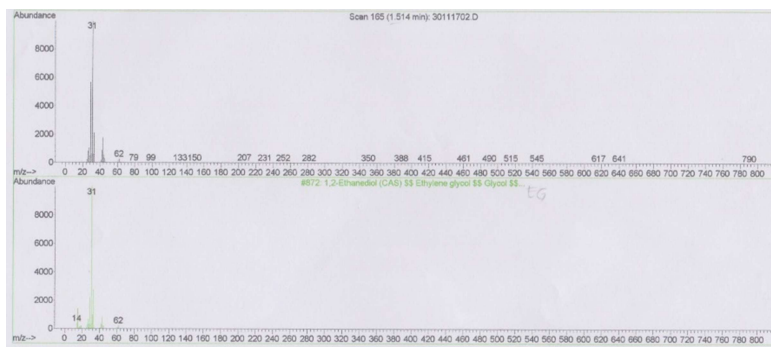
4.2. Hasil Analisa Kualitatif

Hasil analisa secara kualitatif menggunakan GC-MS untuk hasil sintesis DEC menggunakan CO₂, etanol dan butilen oksida

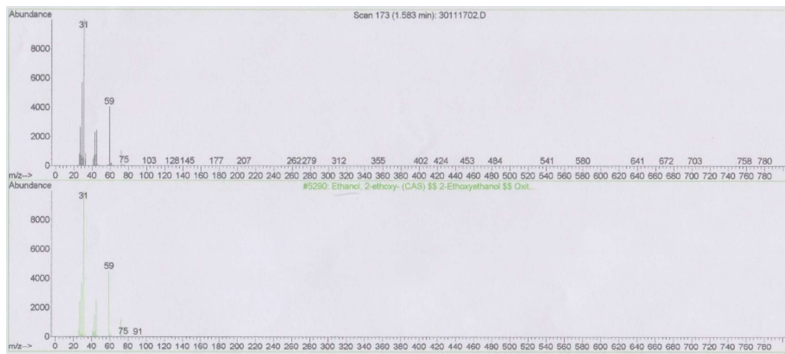
pada sampel 9 ditunjukkan pada Gambar 4.2.1 sampai 4.2.4 berikut dan dibandingkan dengan data yang terdapat pada pustaka Wiley v7.0,



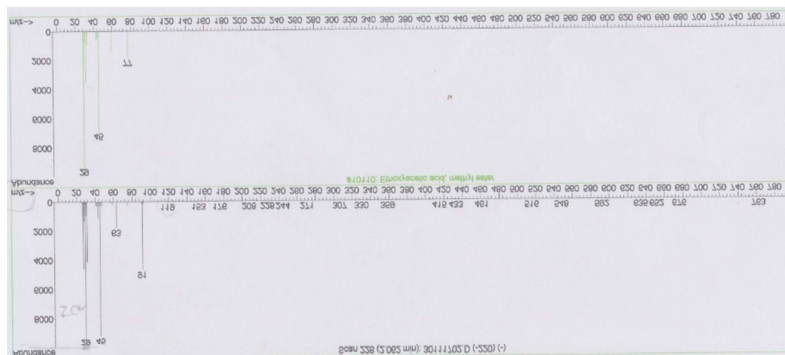
Gambar 4.2.1. Grafik Kromatogram Hasil Analisa Sampel 9



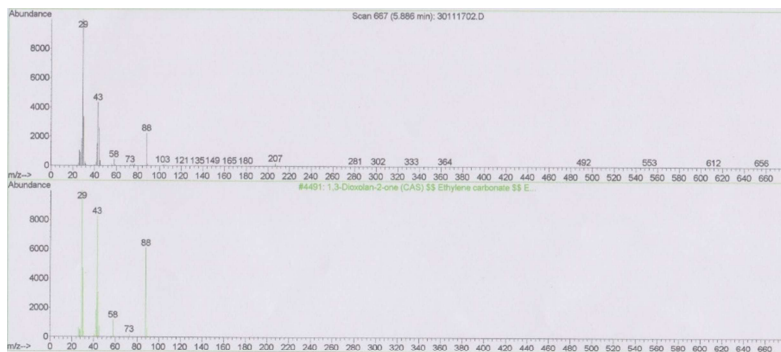
Gambar 4.2.2. Senyawa Etilen Glikol (Kualitas : 72%)



Gambar 4.2.3. Senyawa 2-Etoksietanol (Kualitas : 91%)



Gambar 4.2.4. Senyawa Dietil Karbonat (Kualitas : 72%)



Gambar 4.2.5. Hasil Analisa Sampel 9, Senyawa Etilen Karbonat (Kualitas : 78%)

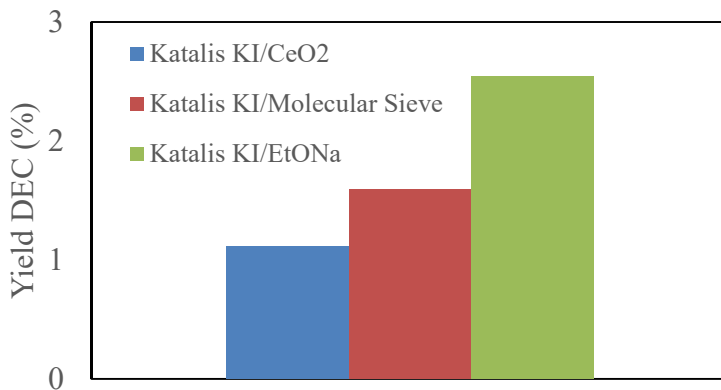
Dari hasil tersebut diketahui bahwa sintesis DEC yang dilakukan menggunakan etilen oksida telah berhasil ditunjukkan pada tiga reaksi yang terjadi telah sesuai dengan penelitian oleh Wang, Liguo pada tahun 2014, dimana terbentuknya empat jenis senyawa pada sintesis ini, antara lain 2-etoksietanol, etilen glikol, dietil karbonat, dan etilen karbonat.

4.3. Katalis pada Sintesis DEC dari Karbon Dioksida, Etanol, dan Epoksida

Sintesis DEC berlangsung dalam dua jenis reaksi pada percobaan ini, yakni reaksi sikloadisi dan transesterifikasi, dimana tiap reaksi tersebut membutuhkan jenis katalis yang berbeda. Reaksi sikloadisi, dimana karbon dioksida bereaksi dengan sebuah epoksida yang membentuk senyawa karbonat, membutuhkan sebuah katalis untuk dapat terjadi. Beberapa jenis katalis dapat digunakan untuk reaksi ini, seperti garam onium dan metal halida, tetapi KI merupakan salah satu katalis terbaik untuk proses – proses di industri ditinjau dari segi ekonomi dan ketahanan walaupun aktivitasnya tidak terlalu tinggi pada temperatur yang rendah.

Selain katalis KI untuk sikloadisi, sintesis DEC pada percobaan ini juga dapat ditingkatkan dengan katalis yang sesuai

untuk sintesis ini, yakni sebuah katalis basa. Sebuah pendehidrasi air juga dapat digunakan untuk meningkatkan performa dari sintesis ini dengan cara menggeser kesetimbangan dari reaksi dan dapat dilakukan dengan sebuah *molecular sieve*. (Sakakura, et al, 2007)



*Menggunakan Etilen Oksida serta Rasio Mol EO:Etanol sebesar 1:10

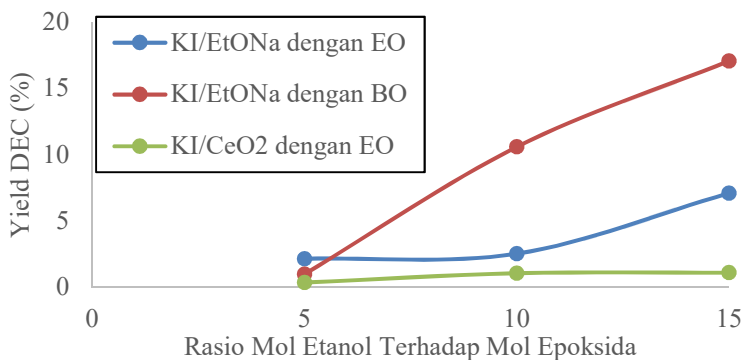
Gambar 4.3.1. Perbandingan Jenis Katalis dengan Yield DEC (%)

Dari Gambar 4.3.1 dapat terlihat bahwa pasangan katalis KI/EtONa merupakan pasangan terbaik dalam sintesis ini, hal ini dikarenakan KI serta EtONa merupakan katalis homogen yang dimana larut dalam etanol, sehingga semua jaringan pada katalis dapat diakses oleh komponen lainnya. Dengan demikian katalis homogen superior dalam hal aktivitas serta selektivitas. Selain itu pula, EtONa juga merupakan sebuah komponen dengan tingkat basa yang tinggi ($pK_a = 20,58$) (Bandosz, T.J., 2006). Sebaliknya, CeO₂ dan *molecular sieve* merupakan sebuah substansi yang heterogen dimana tidak terlarut dalam sistem ini, sehingga memiliki jumlah jaringan yang aktif lebih sedikit tetapi katalis

heterogen ini unggul dalam hal separasi dari campuran produk. (Van Klink, et al, 2003)

4.4. Hubungan Rasio Mol antara Epoksida dan Etanol

Pada sintesis DEC, epoksida merupakan salah satu senyawa yang penting digunakan, dimana epoksida adalah sebuah agen pendehidrasi yang dapat meningkatkan yield DEC dengan cara menghapus limitasi termodinamika dengan cara menggeser kesetimbangan ke arah produk yakni produksi karbonat, sehingga perbandingan performa penggunaan epoksida jenis etilen oksida dan butilen oksida perlu dipelajari, selain itu juga hubungan rasio mol antara epoksida dan etanol juga divariasikan untuk mengetahui pengaruh variabel tersebut, kedua hubungan tersebut ditampilkan di Gambar 4.4.1



Gambar 4.4.1 Rasio Mol Etanol terhadap Mol Epoksida dengan Yield DEC (%)

Dari Gambar 4.4.1, terlihat bahwa dengan semakin naiknya rasio etanol terhadap jenis epoksida yang digunakan, jumlah senyawa DEC yang terbentuk secara signifikan meningkat pula. Terlihat bahwa rasio mol antara epoksida dengan etanol yang terbaik adalah

1 dengan 15. Hal yang perlu diingat dalam meningkatnya rasio mol adalah konsentrasi DEC didalam produk akan semakin menurun, yang berdampak pada proses pemisahan selanjutnya yang semakin sulit. Selain itu, dengan naiknya rasio mol antara etanol dengan epoksida akan berdampak pula pada kenaikan rasio mol antara H_2O dengan epoksida, yang akan meningkatkan laju reaksi hidrolisis dari epoksida itu sendiri, sehingga akan terdapat reaksi yang menyaingi reaksi utama pada sintesis DEC ini, yakni reaksi sikloadisi, dimana akan mengurangi konversi dari epoksida menuju ke bentuk karbonatnya.

Selain itu juga, Gambar 4.4.1 menunjukkan performa dari agen pendehidrasi jenis butilen oksida lebih superior dibandingkan etilen oksida. Hal ini berlawanan dengan teori yang ada dimana dengan semakin bertambah panjangnya rantai suatu alkilen oksida maka reaktivitas dari epoksida tersebut akan turun karena gugus hidroksil primer menunjukkan reaktivitas yang lebih tinggi jika dibanding gugus hidroksil sekunder (Herzberger, Jana, et al, 2015). Peristiwa berikut dapat terjadi dikarenakan konfigurasi alat eksperimen yang dimana menyebabkan etilen oksida dengan jumlah mol tertentu tidak teralirkan secara sepenuhnya ke dalam reaktor, terdapat sebagian dari mol etilen oksida yang tertahan di dalam pipa pada eksperimen.

4.5. Evaluasi Termodinamika Sintesis DEC

Evaluasi termodinamika pada sintesis ini bertujuan untuk mengetahui sifat dari reaksi – reaksi yang berlangsung pada percobaan. Berikut merupakan nilai dari energi Gibbs serta entalpi dari masing – masing komponen dengan asumsi reaksi berlangsung dalam fase gas dan temperatur reaksi pada 177 °C dan tekanan konstan sebesar 35 bar,

Tabel 4.5.1. Data Entalpi dan Energi Gibbs (Aspen Plus v8.8)

Senyawa	$\Delta_f H_{450\text{ K}}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{450\text{ K}}$ (kJ/mol)
DEC	-613,366	-367,759
CO ₂	-387,347	-382,869
Etanol	-223,185	-122,82
Etilen Oksida	-43,6783	18,2813
Etilen Glikol	-378,485	-245,316
Etilen Karbonat	-491,028	-350,64
Butilen Oksida	-97,8088	40,8848
Butilen Karbonat	-552,825	302,133
1,2-Butanediol	-423,285	-233,736

Kemudian dari nilai pada Tabel 4.5.1, dapat dihitung jumlah entalpi dan energi gibbs pada masing – masing reaksi yang terjadi dengan menggunakan persamaan berikut, $\Delta_r H =$

$\sum v_i \Delta_f H_i$ dan $\Delta_r G = \sum v_i \Delta G_i$. Dari hasil perhitungan, diketahui nilai total entalpi dan energi gibbs untuk masing – masing reaksi seperti tabel berikut,

Tabel 4.5.2. Hasil Perhitungan Entalpi dan Energi Gibbs Reaksi Sintesis DEC

	Reaksi dengan EO		Reaksi dengan BO	
	ΔH_R (kJ/mol)	ΔG_R (kJ/mol)	ΔH_R (kJ/mol)	ΔG_R (kJ/mol)
Reaksi 1	-60,003	13,948	-121,800	644,117
Reaksi 2	-54,453	-16,795	-37,456	-657,988
Total	-114,456	-2,847	-159,256	-13,871

Pada Tabel 4.5.2 terlihat bahwa sintesis DEC menggunakan epoksida jenis etilen oksida maupun butilen oksida merupakan

reaksi eksotermis dengan nilai $\Delta_r H < 0$, sehingga dengan meningkatnya temperatur, kesetimbangan akan bergeser ke arah reaktan yang menyebabkan penurunan jumlah dari DEC yang terbentuk. Dari nilai $\Delta_r G$, terlihat bahwa sintesis DEC menggunakan etilen oksida dan butilen oksida merupakan sebuah reaksi yang spontan pada suhu 450 K. Dari hal ini terlihat bahwa

Selanjutnya, dari nilai energi gibbs reaksi dapat digunakan untuk menghitung nilai konstanta kesetimbangan pada reaksi, dengan menggunakan persamaan berikut,

$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$, nilai konstanta kesetimbangan tersebut untuk reaksi menggunakan etilen oksida dan butilen oksida adalah sebesar 2,14 dan 40,75.

Setelah itu, dapat dihitung yield DEC secara teoritis dengan menggunakan persamaan berikut, $K = \frac{[DEC][EG]}{[CO_2][Etano]^2[EO]}$, dan hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.5.3,

Tabel 4.5.3. Hasil Perhitungan Yield DEC Teoritis		
Rasio Mol Epoksida:Etanol	Yield DEC Teoritis (%)	
	EO	BO
1:5	99,706	99,984
1:10	99,846	99,991
1:15	99,872	99,993

Terlihat bahwa pada perhitungan yield DEC teoritis yang terbaik adalah ketika menggunakan rasio mol epoksida dengan etanol sebesar 1:15 serta agen pendehidrasi butilen oksida. Hal ini sesuai dengan hasil dari sintesis DEC yang telah dilakukan pada penelitian ini.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian Sintesis Katalitik DEC dari CO₂, Etanol, dan Epoksida yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa :

1. Performa dari sintesis DEC telah berhasil ditingkatkan, dengan yield DEC dari 1,77% menjadi 17,064% dengan menggunakan katalis KI/EtONa dengan epoksida jenis butilen oksida, dan rasio mol antara epoksida dengan etanol sebesar 1:15.
2. Pasangan katalis KI/EtONa menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi terhadap sintesis DEC dibandingkan KI/CeO₂, KI/*Molecular Sieve*.
3. Pada sintesis DEC, terdapat produk lain yang terbentuk, yakni etilen karbonat, etilen glikol dan 2-etoksietanol.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Bandosz, T.J. 2006. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier: Amsterdam
- Demirbas, A. 2002. *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Elsevier, Energy Conversion and Management 44, 2093-2109
- Djamal, I.Z. 2008. Gas Karbondioksida (CO₂) dari Udara dan Molekul Air. Jurnal Permukiman Vol 3.
- Dunn, B.C., Guenneau, C., Hilton, S.A., Pahnke, J., Eyring, E.M., Dwoezanski, J., Meuzelaar, H.L.C., Hu, J.Z., Solum, M.S., dan Pugmire, R.J. 2001. *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst*. American Chemical Society, Energy & Fuels, 16, 177-181.
- Choi, C.Y., Reitz, R.D. 1999. *An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions*. Elsevier, Fuel, 78, 1303-1317.
- Hamid, H. dan Ali, M.A. 2004. *Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates*. Marsel Dekker, Inc: New York.
- Herzberger, J., Niederer K., Pohl H., Seiwert J., Worm M., Wurm, F.R., dan Frey, H. 2015. *Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxide: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation*. Chemical Reviews.
- Karasek, F.W dan Clement R.E. 1988. *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry Principles and techniques*. Elsevier: Amsterdam.
- Leino, E., Maki-Arvela, P., Eranen, K., Tenho, M., Murzin, D.Y., Salmi, T., dan Mikkola, J-P. 2011. *Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV) oxide*. Elsevier, Chemical Engineering Journal, 176, 124 – 133.

- Mazzoldi, A., Hill T., dan Colls J.J. 2008. *CO₂ transportation for carbon capture and storage: Sublimation of carbon dioxide from a dry ice bank*. Elsevier, International Journal of Greenhouse Gas 210 218
- Pacheco, M. A. dan Christopher, L. M. 1996. *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*. American Chemical Society, Energy & Fuels, 11, 2,29
- Roh, N-S., Dunn, B.C., Eyring, E.M., Pugmire, R.J., dan Meuzelaar H.L.C. 2003. *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogenous Catalytic Flow Reactor*. Fuel Processing Tech. 83, 27-38
- Sakakura, T., Choi J.C., dan Yasuda H. 2007. *Transformation of Carbon Dioxide*. Chem. Rev, 2365-2387.
- Song, J., Cheenkachorn, K., Wang, J., Perez J., dan Boehman A.L. 2002. *Effect of Oxygenated Fuel on Combustion and Emissions in a Light-Duty Turbo Diesel Engine*. American Chemical Society, Energy & Fuels, 16, 294-301.
- Torre, J., Chafer A., Berna A., dan Munoz R. 2006. *Liquid-liquid equilibria of the system dimethyl carbonate + methanol + water at difference temperature*. Fluid Phase Equilibria, 247, 40-46
- Wang, D., Yang, B., Zhai, X., dan Zhou, L. 2007. *Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea*. Fuel Process. Technol. 88 (8), 807–812.
- Wang, L., Li, H., Xin, S., He, P., Cao, Y., Li, F., dan Hou, X. 2014. *Highly Efficient Synthesis of Diethyl Carbonate via one-pot Reaction from Carbon Dioxide, Epoxides and Ethanol over KI-based Binary Catalysts System*. Elsevier, Journal Applied Catalysis A: General 471, 19-27.
- Wang, Y., Jia, D., Zhu, Z., dan Sun, Y. 2016. *Synthesis of Diethyl Carbonate from Carbon Dioxide, Propylene Oxide and Ethanol over KNO₃-CeO₂ and KBr-KNO₃-CeO₂*. Catalysts 2016, 6, 52

- Van Klink, G.P.M., Dijkstra H.P., dan Van Koten, G. 2003. *Recyclable nanosized homogeneous catalysts*. C.R Chie 6, 1079 – 1085.
- Yang, Z, Ji, Z., Xu, R., dan Fang Y. 2011. *Experimental and Kinetic Studies on a Homogeneous System for Diethyl Carbonate Synthesis by Transesterification*. Chemical Engineering & Technology, 693-699
- Zhang, X, Jia, D., Zhang, J., dan Sun Y. 2014. *Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO₂ and Ethanol Catalyzed by ZrO₂/Molecular Sieve*. Catalytic Letter 144:2144-2150.
- <https://m.tempo.co/read/news/2016/02/18/090746290/kebutuhan-energi-indonesia-tertinggi-di-asean>

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR NOTASI

G	= Energi Gibbs
$\Delta G_{T(K)}$	= Energi Gibbs pada temperatur T(K)
ΔG_R	= Energi Gibbs reaksi
$\Delta H_{T(K)}$	= Entalpi pada temperatur T(K)
ΔH_f	= Entalpi pembentukan
ΔH_R	= Entalpi reaksi
K	= Konstanta kesetimbangan
n	= Jumlah mol
P	= Tekanan (bar)
P°	= Tekanan pada keadaan standar (bar)
R	= Konstanta gas ideal (0,008314 kJ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	= Temperatur (K)
V	= Volume (ml)

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

APENDIKS

1. Hasil analisa eksperimen dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

Produk larutan hasil eksperimen dianalisa secara kuantitatif dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) untuk mengetahui jumlah mol DEC yang terbentuk pada masing – masing variabel.

A. Perhitungan Kurva Kalibrasi

Berikut hasil analisa GC untuk DEC murni yang diencerkan ke dalam 2 mL etanol

Tabel A.1. Hasil Analisa untuk Kurva Kalibrasi

Massa DEC (gr)	Area	Mol
0,25	48643,8	$1,09736 \times 10^{-6}$
0,2	32880,6	$8,71618 \times 10^{-7}$
0,15	24823,9	$6,49009 \times 10^{-7}$
0,1	15812,9	$4,29536 \times 10^{-7}$
0,05	9769,6	$2,132 \times 10^{-7}$
0	0	0

Contoh perhitungan untuk massa DEC 0,25 gram didalam 2 mL etanol

- Densitas DEC = 0,975 gr/mL
- Densitas Etanol = 0,79 gr/mL
- BM DEC = 118,13 gr/gr mol
- Volume Etanol = 2 mL
- Massa Etanol = 2 mL x 0,79 gr/mL = 1,58 gr

Fraksi massa DEC di dalam campuran,

$$\text{Fraksi Massa} = \frac{\text{massa DEC}}{\text{massa Etanol}} = \frac{0,25 \text{ gr}}{1,58 \text{ gr}} = 0,1582$$

Densitas campuran,
Fraksi Massa DEC x Densitas DEC + Fraksi Massa Etanol x
Densitas Etanol

Densitas campuran,
 $0,1582 \times 0,975 + (1 - 0,1582) \times 0,79 = 0,819 \text{ gr/mL}$

Massa larutan volume 1 μL ,
 $0,001 \text{ mL} \times 0,819 \frac{\text{gr}}{\text{mL}} = 0,000819 \text{ gr}$

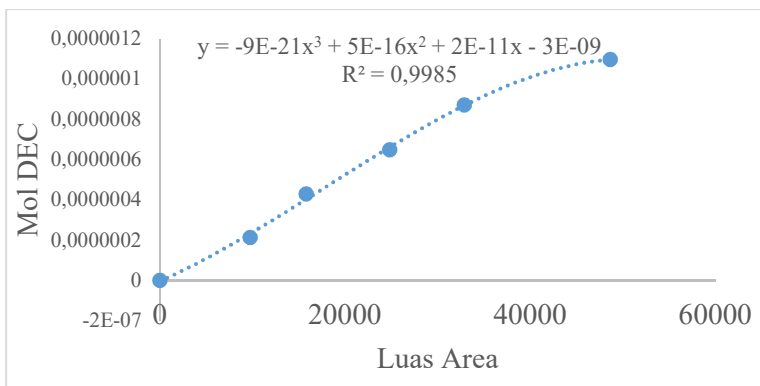
Massa DEC dalam larutan 1 μL ,
Fraksi massa DEC x Massa Larutan 1 μL

Massa DEC dalam larutan 1 μL ,
 $0,1582 \times 0,000819 \text{ gr} = 0,0001296 \text{ gr}$

Mol DEC dalam larutan 1 μL ,
 $0,0001296 \text{ gr} / 118,13 \text{ gr mol}$

Mol DEC dalam larutan 1 $\mu\text{L} = 1,0974 \times 10^{-6} \text{ mol}$

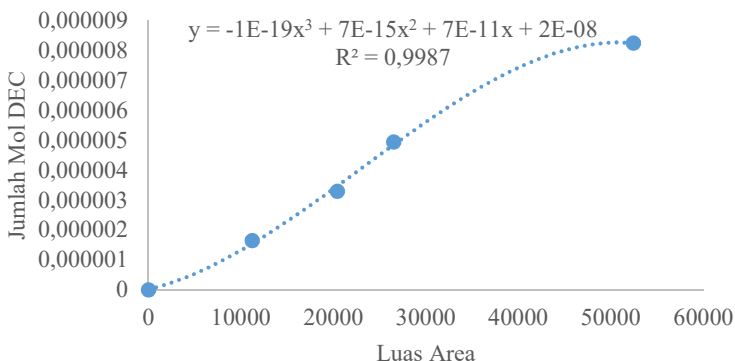
Setelah mol DEC telah diketahui dalam masing – masing variabel,
dibentuk kurva kalibrasi antara mol DEC murni dengan luas area
yang terbentuk



Gambar A.1. Kurva Kalibrasi dari DEC Murni

Sampel 2,3,4 dianalisa menggunakan kolom dan metode yang berbeda. Analisa dilakukan dengan menggunakan kolom HP Plot Q dengan detektor FID, laju alir gas 75 ml/menit, *split ratio* 50:1, column flow 1,5 mL/menit, temperature injector 300 °C, temperature pada kolom 200 °C (1 menit) – 240 °C (3 menit) dengan laju 10 °C/menit

Gambar A.2. Kurva Kalibrasi DEC Murni untuk Sampel 2, 3, dan 4



B. Perhitungan Komposisi Eksperimen

Dari hasil analisa GC, didapatkan data area sebagai berikut:

Tabel B.1 Hasil Analisa *Gas Chromatography*

Sampel	Area
Sampel 2	5,091*
Sampel 3	27,468*
Sampel 4	201,165*
Sampel 5	1656,8
Sampel 9	2558,3
Sampel 11	3893,9
Sampel 12	5484,7
Sampel 21	9276,7
Sampel 26	1663
Sampel 27	8404,8
Sampel 28	8542,7

*Analisa menggunakan kolom HP Plot Q dengan detektor FID, laju alir gas 75 ml/menit, *split ratio* 50:1, column flow 1,5 mL/menit, temperature injector 300 °C, temperature pada kolom 200 °C (1 menit) – 240 °C (3 menit) dengan laju 10 °C/menit

Maka jumlah mol hasil sintesis DEC dapat dihitung menggunakan persamaan yang didapat dari kurva kalibrasi dengan luas area senyawa DEC yang terbentuk pada analisa GC,

Sebagai contoh pada sampel nomor 9

- Densitas DEC (30°C, 1.013 bar) = 0,975 gr/ml
- Volume sampel diinjeksikan = 0,001 ml
- Volume sampel = 11,75 ml
- Mol Epoksida = 0,02372 mol
- BM DEC = 118,13 g/mol

Persamaan kurva kalibrasi adalah, $y = -1E-19x^3 + 7E-15x^2 + 7E-11x + 2E-08$

dimana y = jumlah mol dan x = luas area

mol DEC sampel 9 pada 1 μL = $5,12878 \times 10^{-8}$ mol

mol DEC sampel 9 pada sampel,

$$5,12878 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \frac{\text{Volume Sampel}}{\text{Volume Inject}}$$

$$5,12878 \times 10^{-8} \text{ mol} \times \frac{11,75 \text{ mL}}{0,001 \text{ mL}}$$

$$\text{mol DEC sampel 9 pada sampel} = 0,000602631 \text{ mol}$$

Yield DEC terhadap epoksida adalah

$$\text{Yield DEC pada sampel 9} = \frac{\text{mol DEC}}{\text{mol epoksida}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield DEC pada sampel 9} = \frac{0,000602631}{0,02372} \times 100 \%$$

$$\text{Yield DEC pada sampel 9} = 2,54\%$$

2. Perhitungan Jumlah Mol Reaktan

A. Jumlah Mol CO_2

- Volume reaktor = 34,577 mL

- Temperatur reaktor = 177 °C

- Tekanan awal CO_2 = 35 bar

- Densitas CO_2 pada kondisi tersebut (Aspen HYSYS v8.8),
 $43,16 \text{ kg/m}^3 = 0,04316 \text{ g/mL}$

- Jumlah massa CO_2 , $m = \rho \times v$

- Jumlah massa CO_2 ,

$$m = 0,04316 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 34,577 \text{ mL} = 1,4923 \text{ gram}$$

$$\text{- Jumlah mol CO}_2, n = \frac{m}{BM} = \frac{1,4923 \text{ gr}}{44 \text{ gr/mol}} = 0,033197 \text{ mol}$$

B. Jumlah Mol Etilen Oksida

$$\text{- Mol EO yang dibutuhkan} = 0,02372 \text{ mol}$$

$$\text{- Berat Molekul EO} = 44 \text{ g/mol}$$

$$\text{- Massa EO yang dibutuhkan,}$$

$$0,02372 \text{ mol} \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,04368 \text{ gram}$$

$$\text{- Densitas EO} = 0,882 \text{ g/mL}$$

$$\text{- Volume pipa yang dibutuhkan} = \frac{m}{\rho} = \frac{1,04368 \text{ gram}}{0,882 \text{ gram/mL}} = 1,1833 \text{ mL}$$

$$= 1,1833 \text{ cm}^3$$

$$\text{- Diameter pipa pada } waterbath = 0,17526 \text{ cm}$$

$$\text{- Panjang pipa yang dibutuhkan} = \frac{Volume}{2 \pi r^2},$$

$$\frac{1,1833 \text{ cm}^3}{2 \pi (0,17526/2)^2} = 24,5 \text{ cm}$$

3. Perhitungan Yield DEC Teoritis

Contoh perhitungan untuk sintesis DEC menggunakan etilen oksida dengan rasio mol terhadap etanol sebanyak 1:10,

$$\Delta G = -2,847 \text{ kJ/mol}$$

$$R = 0,008314 \text{ kJ/mol K}$$

$$T = 450 \text{ K}$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

$$K = e^{-0,761} = 2,14$$

Trial awal jumlah mol yang bereaksi dengan EO sebagai pembatas reaksi,

$$x = 0,02$$

	CO ₂	+	2C ₂ H ₅ OH	+	EO	=	DEC	+	EG
M	0,03392		0,2372		0,02372		0		0
R	0,02		0,04		0,02		0,02		0,02
S	0,01124		0,1972		0,00372		0,02		0,02

$$K \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-v} = \prod_i (y_i)^{v_i} \quad \text{Persamaan (3.1)}$$

v = jumlah stoikiometri reaksi ($v_{\text{produk}} - v_{\text{reaktan}}$)

$$y_i = \frac{\text{Jumlah Mol Komponen } i \text{ pada Kesetimbangan}}{\text{Jumlah Mol pada Kesetimbangan}}$$

Persamaan 3.1 kemudian diubah menjadi berikut,

$$2,14 \left(\frac{35 \text{ bar}}{1,013 \text{ bar}} \right)^2 y_{\text{CO}_2} y_{\text{Etanol}}^2 y_{\text{EO}} = y_{\text{DEC}} y_{\text{EG}}$$

$$2,14 \left(\frac{35 \text{ bar}}{1,013 \text{ bar}} \right)^2 0,05461 \times 0,7738^2 \times 0,01459 = 0,0784 \times 0,0784$$

Ruas kiri didapatkan sebesar = 1,21979

Ruas kanan didapatkan sebesar 0,006159

Error = |Nilai Ruas Kiri – Nilai Ruas Kanan|

Error = 1,2136

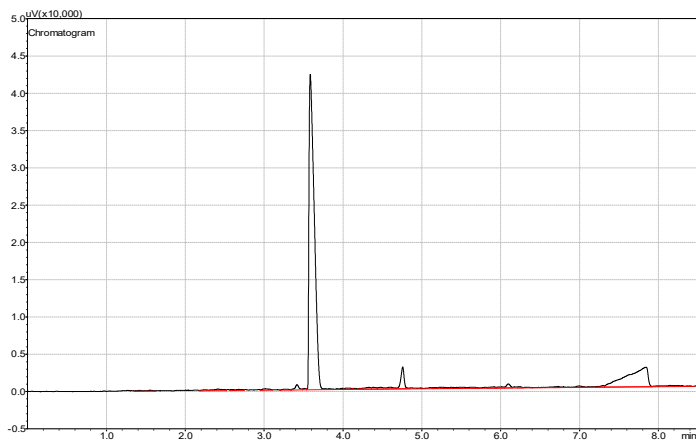
Dengan menggunakan solver metode GRG Nonlinear untuk meminimalkan error, didapatkan nilai $x = 0,02368$, sehingga persamaan reaksi seperti berikut,

	CO ₂	+	2C ₂ H ₅ OH	+	EO	=	DEC	+	EG
M	0,03392		0,2372		0,02372		0		0
R	0,02368		0,0473		0,02368		0,02368		0,02368
S	0,01024		0,1899		3,6449E-05		0,02368		0,02368

Nilai error menjadi, 1,129E-06

LAMPIRAN

Contoh Hasil Analisa *Gas Chromatography* untuk Sampel 27



Peak#	Area	Ret.Time	Conc.	Area%
1	722,3	1,412	0	0,2547
2	874,4	1,552	0	0,3083
3	751,1	2,248	0	0,2648
4	1854,5	2,414	0	0,6539
5	517,7	2,601	0	0,1825
6	871,5	2,677	0	0,3073
7	1254,7	3,014	0	0,4424
8	720,9	3,261	0	0,2542
9	2492,3	3,416	0	0,8788
10	502,9	3,51	0	0,1773
11	202338,1	3,585	0	71,3419
12	820,6	4,066	0	0,2893
13	1460,8	4,327	0	0,5151

14	859,8	4,388	0	0,3032
15	905	4,481	0	0,3191
16	1259	4,587	0	0,4439
17	8404,8	4,757	0	2,9634
18	613,7	5,152	0	0,2164
19	749,6	5,262	0	0,2643
20	546,4	5,663	0	0,1927
21	850,5	5,914	0	0,2999
22	802	6,01	0	0,2828
23	1872,7	6,097	0	0,6603
24	514,2	6,246	0	0,1813
25	564,3	6,725	0	0,199
26	1085,5	6,996	0	0,3827
27	886,2	7,299	0	0,3125
28	48521,6	7,843	0	17,1081

BIODATA PENULIS



Clevrihap lahir di Jakarta pada tanggal 4 Juli 1995, merupakan anak kedua dari empat bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SD St. Kristoforus II, SMP St. Kristoforus II, dan SMA Bunda Hati Kudus di Jakarta. Pada tahun 2013, penulis melanjutkan pendidikan tingginya di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Fakultas Teknologi Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesaikannya buku ini. Pada semasa kuliah, penulis secara aktif berpartisipasi dalam beberapa kegiatan international untuk mengembangkan diri, seperti *Erasmus+ Master Student Exchange Program* di IMT Atlantique, Nantes, Prancis, *Asia Pacific Oil and Gas Conference* di Perth, Australia, *Spring Program* di Kumamoto University, Jepang dan *Summer Program* di Universiti Teknologi Petronas, Malaysia. Selain itu penulis juga bergabung dalam Himpunan Mahasiswa Teknik Kimia ITS, Chernival, serta Keluarga Mahasiswa Katolik ITS selama masa perkuliahan.

Penulis melakukan *internship* di PT. PetroChina International Indonesia. Pada akhir studinya, penulis memilih Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik Dietil Karbonat dari CO₂, Etanol, dan Ethylene Oxide melalui Proses Direct Synthesis. Selain itu, penulis juga telah menyelesaikan proyek tentang analisa ekonomi proses pembuatan *biodiesel* dari minyak bekas restoran di salah satu universitas di Prancis. Sebagai tugas akhir, penulis melakukan penelitian akhir tentang Sintesis Katalitik DEC dari CO₂, Etanol, dan Epoksida dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng dan Annas Wiguno, S.T., M.T. Apabila ada kritik dan saran tentang penelitian ini, pembaca dapat menghubungi penulis via email: clevrihaptjahjadi@gmail.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)